

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2002年11月21日(21.11.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/92638 A1

(51) 国际分类号⁷: C08F 2/44, C08K 5/56, H01M 8/00

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00314

(22) 国际申请日: 2002年5月8日(08.05.02)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
01112861.5 2001年5月11日(11.05.01) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 崔蔚(CUI, Wei) [CN/CN]; 中国
上海市瑞金南路185号4楼604室, Shanghai 200023
(CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所(SHANGHAI PATENT
& TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市桂平
路435号, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE,

DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: ORGANIC COMPOSITE MATERIAL INCLUDING INORGANIC NANO-MATERIAL AND
PREPARATION METHOD AND USE

(54) 发明名称: 含无机纳米材料的有机复合材料、其制备方法及用途

(57) Abstract: The present invention relates to organic composite material including inorganic nano-material. The material can meet applied demand by selecting corresponding organic material and inorganic material and colligating their several excellent properties. One kind of composite material can be inorganic polymer material (B) dispersed in specific polymer with nano-particle form. Another kind of composite material can be in organic polymer material (B) filled in perforated and reticular polymer material (C), then forms entwist and network structure material including open micropore by mutual cross linking of inorganic polymer material (B) and mutual entwist of inorganic polymer material (B) and perforated and reticular polymer material (C) The present invention also relates to preparation method of aforementioned composite material and usage in low-temperature fuel cell, secondary cell, lithium cell, filtering, gas separating, electrodialysis, inverse penetration and these barrier separation process.

(57) 摘要

本发明涉及含无机纳米材料的有机复合材料。可根据应用要求, 选择相应的无机材料和有机材料, 通过综合它们各自的优异性能来满足应用的要求。一类复合材料是无机高分子材料(B)以纳米颗粒形式分散在特定聚合物(A)中。另一类复合材料是无机高分子材料(B)被填充到多孔网状聚合物材料(C)中, 通过无机高分子材料(B)的相互交联和无机高分子材料(B)与多孔网状聚合物材料(C)相互缠结, 形成含有开放性微孔的缠结式网络结构材料。还涉及所述复合材料的制备方法, 以及在低温燃料电池、二次电池、锂电池、过滤、气体分离、电渗析、反渗透这些膜分离工程中的应用。

含无机纳米材料的有机复合材料、其制备方法及其用途

发明领域

本发明涉及含无机纳米材料的有机复合材料，尤其是含无机纳米材料的有机复合膜，其制备方法以及在燃料电池、二次电池、锂电池中的应用。

技术背景

高性能、高效率电池（如锂电池、燃料电池等）的开发是本世纪的尖端科技之一。燃料电池作为新开辟的清洁能源对解决环境污染具有重大意义。燃料电池可作为动力源应用在航天、机动车、潜艇以及发电站等方面。机动车辆中使用燃料电池的意义在于能减少环境污染，消除废气的排放。目前已经攻克了燃料电池的制作技术。但一个阻碍其产业化、商业化的最大原因是电池的成本太高。因此发展价廉的高性能材料具有重大意义。

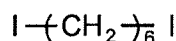
低温燃料电池的组成元件是：电流分流器、气体分流器、电极和作为固体电介质的质子交换膜。质子交换膜是燃料电池的核心之一，它有很高的技术要求，如要求高的化学稳定性、热稳定性和机械稳定性，以及质子导电性。此外，它的制造成本和材料成本必须大大低于目前的水平，以达到燃料电池产业化和商业化的要求。

目前在全世界范围内仅有少数几种膜材料能用于燃料电池，如杜邦公司生产的全氟磺化膜(商业名称 Nafion[®]，以下简称为氟膜)以其优异的化学、机械和热稳定性以及在较低温度下的高导电率著称。但是，氟膜在应用时还存在以下几方面的问题：1) 氟膜的生产技术复杂，制造成本很高(目前大约 800 美金/平方米)；2) 由于材料的亲水性使得氟膜的含水率受环境影响很大，因此导电率受环境的影响也很大；3) 氟膜具有很高的甲醇渗透率，当它应用在直接甲醇燃料电池时，其能量转化效率很低；4) 氟膜的回收目前也是一个大问题。

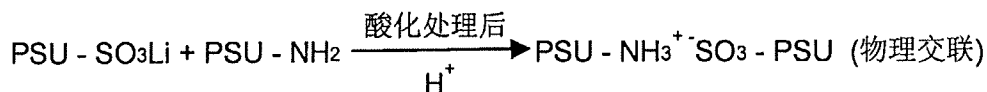
由于上述原因，当前开发新的膜材料以取代氟膜更显示出它的必要性和紧迫性。从九十年代初迄今为止，人们进行了大量的研究工作来开发非氟膜。首先值得一提的是是一类主链含芳香环的耐高温高强度工程塑料的功能化。这类材料是除含氟聚合物外性能最好的一类聚合物。这类聚合物目前都已经商业化了，因而价格低廉并能用较简便的工艺过程来功能化。比如聚醚醚酮(PEEK)的磺化。磺化方法是将聚醚醚酮溶解在浓硫酸中通过亲电取代将磺酸基(-SO₃H)接至邻近醚键位置的芳香环上。磺化度随温度、时间的变化而变化。磺化后的聚醚醚酮可做成阳离子交换膜。Helmer-Metzmann, F.、Ledjeff, K. 和 Nolte, R. 在 EP0574791A2 中指出，磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜具有优异的化学稳定性、热稳定性，在燃料电池

中测定的应用性能很好。然而,当为改善膜的质子导电率而提高磺化度时,SPEEK膜的溶胀度会很高。因此,虽然这类膜的导电率能满足燃料电池的要求,但由于其在燃料电池中的机械稳定性较差,从而缩短了膜在电池中的应用寿命。

为了降低此类膜的溶胀度,研制开发了共混交联膜。例如通过氢键或成盐这类物理交联的方式,使酸性聚合物或碱性聚合物共混成膜。最新的一例研究工作是 Kerres, J.、Ullrich, A.、Hein, M.、Gogel, V.和 Jorissen, J.发表于 2001 年 3 月 14-15 日召开的第 17 届斯图加特塑料研讨会(Stuttgarter Plastic Colloquium)。该研究工作是在含不同功能高分子共混体系中加入交联剂,通过官能团与交联剂的化学交联,官能团之间的物理交联使得共混膜的结构稳定,膜溶胀度降低。比如在含磺酸锂盐的聚醚砜(PSU-SO₃Li)、次磺酸锂盐的聚醚砜(PSU-SO₂Li)和氨基聚醚砜中加入双碘代烷基烃



在共混体系中形成了如下的交联反应:



尽管这种化学交联和物理交联并存的高分子共混膜提高了膜的稳定性,降低了溶胀度,但产生了膜的化学稳定性问题。这种材料中的碳氢链(-CH₂-CH₂-CH₂-)长时间在氧气的作用下容易分解,这样势必影响膜在燃料电池中的寿命。

近来文献上报道了一系列新的关于开发无机和有机复合膜的研究工作,目的是提高膜的导电率以及机械强度。例如,Tazi, B.和 Savadogo, O.在 1999 年 7 月于加拿大蒙特利尔召开的第 13 届用于电化学体系的新材料国际研讨会(13th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems)的会议录中发表的研究工作,它是在水溶性磺化全氟聚合物中加入噻吩和硅钨酸进行共聚合。这样制得的含氟聚合物的导电性大大地得以改善。Staiti, P.、Freni, S.和 Hocevar, S.在电力资源杂志(Journal of Power Sources) 2000 年,第 90 期上发表的研究工作是将用磷钨酸改性的二氧化硅与聚苯并咪唑(PBI)共混形成有机和无机复合膜。该膜具有优异的机械稳定性与热稳定性,但导电性能差。迄今为止,未见报道这类复合膜在燃料电池中的试验情况。

近年来广泛使用的高效锂电池中,需使用的是聚丙烯/聚乙烯(PP/PE)微孔膜。PP/PE 膜所起的作用是帮助 Li⁺的传输而将阴极和阳极区隔开。但 PP/PE 膜本身不具有导电性。因此, Li⁺的传输仅靠自身的跃迁。开发具有离子传导性的聚合物薄

膜,降低 Li^+ 在传输过程中所遇到的位阻以提高电池效率具有很高的经济效益。

发明概述

本发明的目的是提供化学和热稳定性强、溶胀度低且导电率高的含无机纳米材料的有机复合材料。

本发明的另一个目的是提供上述含无机纳米材料的有机复合材料的制备方法。

本发明还有一个目的是提供上述含无机纳米材料的有机复合材料的用途。

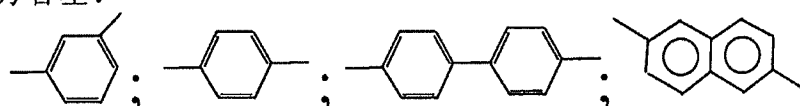
本发明的总体构思是开发含无机纳米材料的有机复合材料。可以根据应用要求,尤其是燃料电池对膜材料的高要求,选择相应的无机材料和相应的有机材料,通过综合无机材料和有机材料各自的优异性能来满足应用的要求。

本发明的第一方面是提供第一类含无机纳米材料的有机复合材料,该复合材料包含以下两种物质:

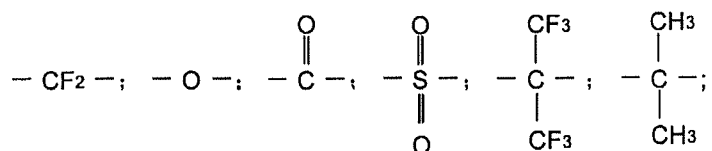
(1) 有机聚合物(A),选自:

(A1) 含有一个或多个酸性或碱性官能团的聚合物,所述酸性或碱性官能团选自磺酸基团、硝基、氨基、吡啶基、 $-\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $-\text{COOH}$ 和二烷基氨基,聚合物基体选自由结构单元(i)和结构单元(ii)组成的芳香基聚合物:

(i)选自以下芳香基:



(ii)选自以下连接基团:

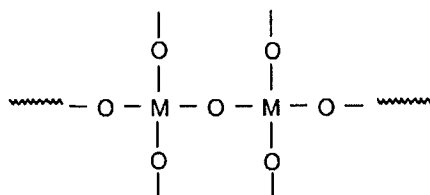


(A2) 聚苯并咪唑(PBI)和聚酰亚胺;

(A3) 全氟或含氟磺化聚合物,

(2) 无机高分子材料(B),选自:

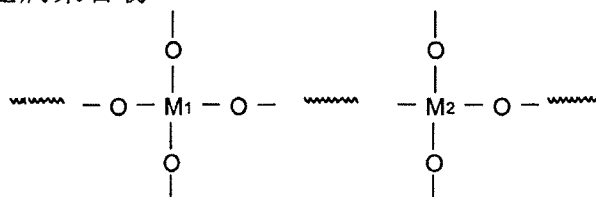
(B1) 杂金属聚合物,



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物

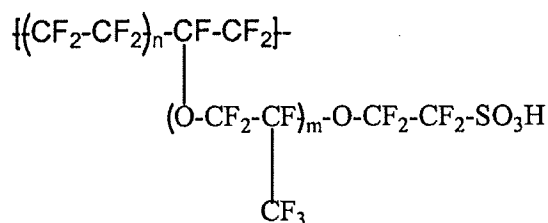


M₁、M₂ 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

- 5 (B4) 用杂多酸对(B1)、(B2)、(B3)中所述物质进行端基改性得到的无机高分子材料;

所述无机高分子材料(B)以纳米颗粒形式分散在所述有机聚合物(A)中。

- 在本发明的第一类含无机纳米材料的有机复合材料中, 所述有机聚合物(A)较好的是磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚醚酮(SPEK)、磺化聚醚醚酮酮(SPEKKK)、
10 磺化聚醚醚砜(SPES)、磺化聚苯醚(SPPO)、磺化聚醚砜(PSU)、磺化硝化聚醚醚酮、磺化胺化聚醚醚酮、聚苯并咪唑(PBI)、全氟或含氟磺化聚合物, 例如全氟磺化聚合物 Nafion 的结构式如下:

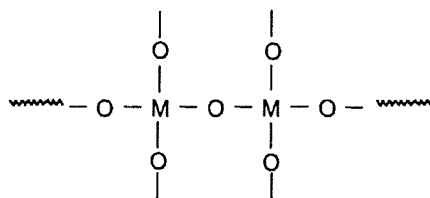


- 15 所述无机高分子材料(B)优选的是其中 M 为 Ti 或 Si 的杂金属聚合物(B1)、高支化聚乙氧基硅氧烷(B2)、以及 M₁ 和 M₂ 分别为 Ti 和 Si 的嵌段共聚杂金属聚合物(B3)。所述(B4)中的杂多酸较好的是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸, 更好的是硅钨酸和磷钨酸。

- 20 本发明的第二方面是提供第二类含无机纳米材料的有机复合材料, 该复合材料包含以下两种物质:

(1) 多孔网状聚合物材料(C), 所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醚砜(PES)、聚酰胺、聚酰亚胺, 以及含有一个或多个酸性或碱性官能团的这些聚合物, 所述官能团选自-SO₃H、-NO₂, -NH₂ 和-H₂PO₄;

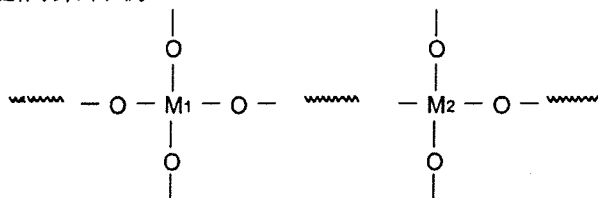
- 25 (2) 无机高分子材料(B), 选自:
(B1) 杂金属聚合物,



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物



5

M₁、M₂ 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

所述无机高分子材料(B)填充在所述多孔网状聚合物材料(C)中, 通过无机高分子材料(B)的相互交联和无机高分子材料(B)与多孔网状聚合物材料(C)相互缠结, 形成含有开放性微孔的缠结式网络结构材料。

10 在本发明的第二类含无机纳米材料的有机复合材料中, 所述无机高分子材料和多孔网状聚合物材料的缠结式网络结构中的开放性微孔进一步被功能化, 优选的是用杂多酸、金属醇盐或磷酸来进行该功能化。所述杂多酸较好的是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸, 更好的是硅钨酸和磷钨酸; 所述金属醇盐优选的是四丁基醇钛(Ti(OBt)₄)、四丁基醇锡(Sn(OBt)₄)、四丁基醇锆(Zr(OBt)₄)、最好的是

15 四丁基醇钛(Ti(OBt)₄)。

在本发明的第二类含无机纳米材料的有机复合材料中, 所述多孔网状聚合物材料(C)的形式可以是薄膜、泡沫材料、多孔颗粒状材料, 优选的是薄膜。所述聚合物优选的是聚乙烯、聚四氟乙烯、聚醚醚酮和聚醚醚砜, 以及含有磺酸基、硝基或氨基的这些聚合物。所述无机高分子材料(B)优选的是其中 M 为 Ti 或 Si 的

20 杂金属聚合物(B1)、高支化聚乙氧基硅氧烷(B2)以及 M₁ 和 M₂ 分别为 Ti 和 Si 的嵌段共聚杂金属聚合物(B3)。

本发明的第一类和第二类含无机纳米材料的有机复合材料可以根据用途形成多种物理形式, 如膜状、板状、块状、条状、粉末状等。特别好的形式是复合膜。

本发明还提供了所述第一类含无机纳米材料的有机复合材料的制备方法, 包括以下步骤: 制备含所述无机高分子材料(B)的溶液(I), 所述无机高分子材料选自上述(B1)、(B2)、(B3)或(B4); 制备含所述有机聚合物(A)在极性有机溶剂中的溶液(II); 将溶液(I)和溶液(II)均匀混合, 除去溶剂, 形成复合材料。

25

本发明还提供了所述第二类含无机纳米材料的有机复合材料的制备方法, 该

方法包括以下步骤：制备含无机高分子材料的溶液(I)，所述无机高分子材料(B)选自上述(B1)、(B2) 或(B3)；将溶液(I)填充到多孔网状聚合物材料(C)的孔隙中；交联溶液(I)中的无机高分子材料(B)，使其形成疏松的网状结构，与多孔网状聚合物材料互相缠结，得到含有开放性微孔的复合材料。

5 上述方法还可任选地包括进一步对所得复合材料的开放性微孔进行功能化的步骤。所述功能化可用杂多酸、金属醇盐或磷酸来进行。所述杂多酸优选的是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸，更好的是硅钨酸和磷钨酸，所述金属醇盐优选的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锡($\text{Sn}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锆($\text{Zr}(\text{OBt})_4$)、最好的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)。

10 此外，本发明还提供了含无机纳米材料的有机复合材料的应用。本发明第一类和第二类的含无机纳米材料的有机复合材料可作为离子导电膜，用来制作膜电极单元用于低温燃料电池，用于二次电池、锂电池，和用于过滤、气体分离、电渗析、反渗透这些膜分离工程。

15 本发明第一类和第二类的含无机纳米材料的有机复合材料，尤其是含无机纳米材料的有机复合膜具有选择性离子渗透的功能，并具有良好的化学、机械和热稳定性以及高的导电率。这使得它们能很好地用于低温燃料电池、二次电池及锂电池，在其中起到隔离阳极区和阴极区的作用以及传输离子的作用。

本发明含无机纳米材料的有机复合材料的制备方法能很好地制得所需的复合材料，且生产成本较低，适合工业生产。

20

附图说明

以下结合附图对本发明内容做进一步的详细说明，但这些说明仅用来理解本发明，并不起到限制作用。

25 图 1 是本发明第一类含无机纳米材料的有机复合材料的一个实施方案的模型化膜结构示意图。

图 2 是优选用作多孔网状聚合物材料的聚乙烯膜的扫描电子显微镜(SEM)照片。

图 3 是含 11.2 wt.%(以下所有的百分数均指重量%)高支化聚乙氧基硅氧烷的磺化硝基聚醚醚酮复合膜的扫描电子显微镜照片。

30 图 4 是实施例 3 中用磷钨酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷的 X 射线衍射图。

图 5 是实施例 3 中含 40 wt.%经磷钨酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷的磺化聚醚醚酮复合膜的扫描电子显微镜照片。

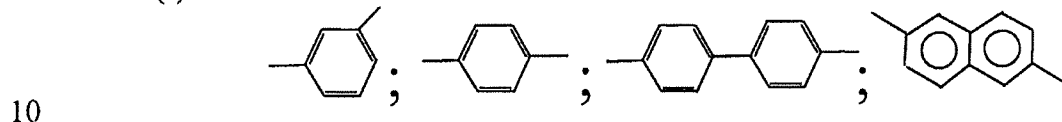
图 6 是实施例 3 中含经磷钨酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷的磺化聚醚醚酮复合膜的电衍射分析谱图。

图 7 是实施例 5 中由聚乙烯膜和高支化聚乙氧基硅氧烷制得的复合膜的扫描电子显微镜照片和透射电镜照片。

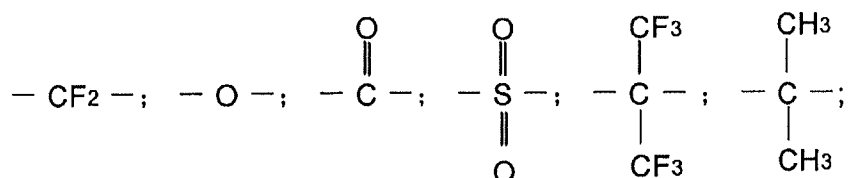
发明的详细说明

- 5 在本发明第一类含无机纳米材料的有机复合材料的较佳实施方案中，含一个或多个酸性或碱性官能团的聚合物(A1)是含磺酸基团、或含磺酸基团和硝基、或含磺酸基团和氨基的芳香基聚合物，这类芳香基聚合物由结构单元(i)和结构单元(ii)组成：

(i)选自以下芳香基：



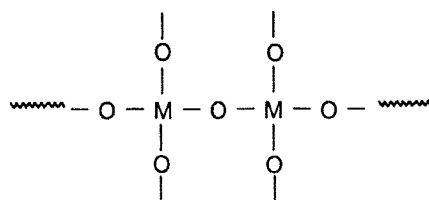
(ii)选自以下热稳定性好的连接基团：



- 15 这类芳香基聚合物的磺化方法是已知技术，例如可用 98%的硫酸对聚醚醚酮进行磺化，参见 Helmer-Metzmann, F.、Ledjeff, K.和 Nolte, R.的欧洲专利 EP0574791A2。另外，还可用本领域技术人员已知的技术对磺化的聚醚醚酮(SPEEK)进行处理，使其还含有硝基或氨基，参见 Cui, W. 和 Kerres, J. 的德国专利 PCT/DE99/00929。

本发明的发明人经过了大量研究试验，从诸多无机高分子材料中选取了以下几种材料作为本发明复合材料中所用的无机高分子材料(B)。

- 20 (B1) 杂金属聚合物，



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P。

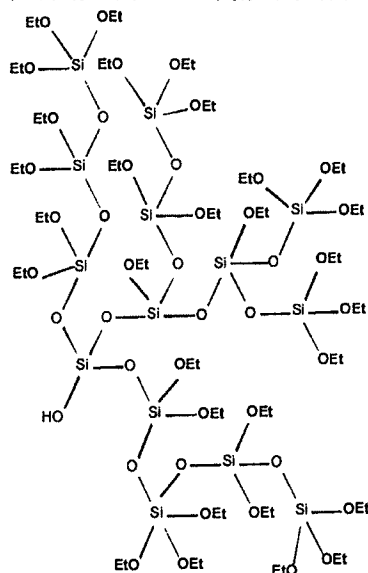
- 25 杂金属聚合物可由金属醇盐通过缩聚制得，其制备方法是本领域技术人员已知的。这类杂金属聚合物与其它聚合物的共混复合材料已被作为光学材料广泛应用。由于杂金属聚合物的亲水性、不溶胀性和良好的机械性能，因此它在复合材料中起着透气、亲水、增强材料机械稳定性等作用。

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

近年来兴起的高支化聚合物以其独特的性能引起众多研究者的兴趣。高支化聚合物的支化度高，结构疏松，密度低，因而具有良好的溶解性，易溶于多种有机溶剂。其次，因其结构的开放性，高支化聚合物易与其它分子官能团进行反应。

- 5 特别值得一提的是，高支化无机聚合物 also 具有良好的溶解性。例如，高支化聚烷氧基硅氧烷易溶解在四氢呋喃、甲苯等多种有机溶剂中，同时具有良好的相容性。

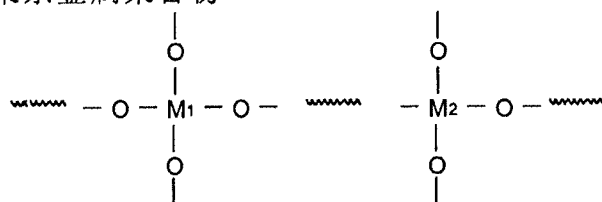
高支化聚烷氧基硅氧烷的结构见下例，其中烷氧基为乙氧基，



[式 I]

(高支化聚乙氧基硅氧烷
(hPSiOEt))

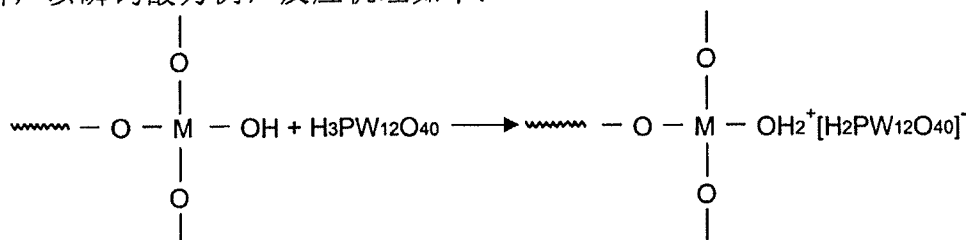
(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物



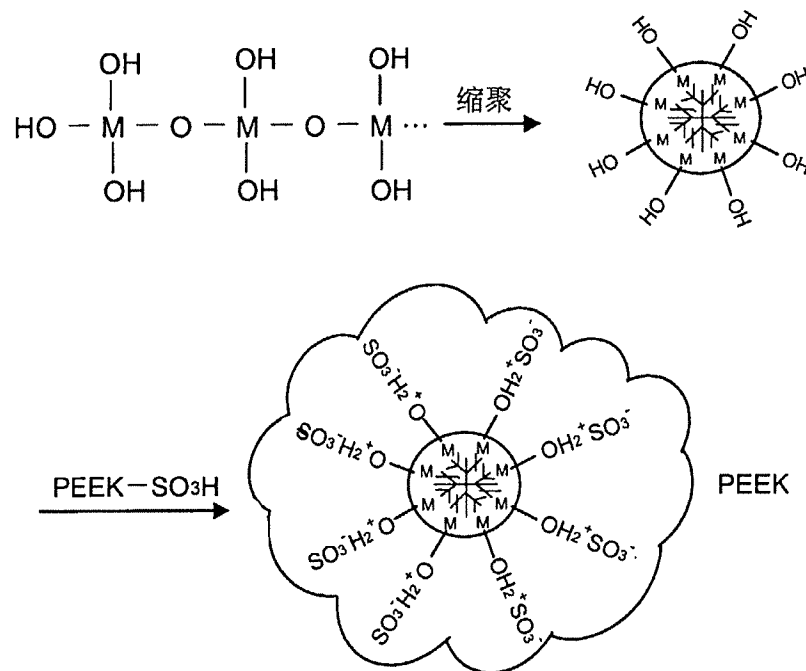
- 10 M_1 、 M_2 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

该聚合物可用本领域技术人员已知的共聚方法进行制备。

(B4) 用杂多酸对(B1)、(B2)、(B3)中所述物质进行端基改性得到的无机高分子材料，以磷钨酸为例，反应机理如下：



本发明的发明人经过研究, 选取了溶液法来制备本发明的第一类含无机纳米材料的有机复合材料, 其中无机高分子在有机聚合物材料中形成分散的、大小均匀的相区, 相区尺寸在纳米级范围。具体机理如下: 由于无机高分子材料(B)都含有羟基, 在与功能聚合物(A)进行溶液混合时, 通过羟基进行交联反应, 形成如下结构的纳米微相区:



此外, 可先在这类无机高分子聚合物中加入杂多酸, 则形成微凝胶, 然后再与功能高分子(A)混合, 当溶剂挥发时, 聚集形成了纳米颗粒。图 1 示出了模型化的膜结构示意图。

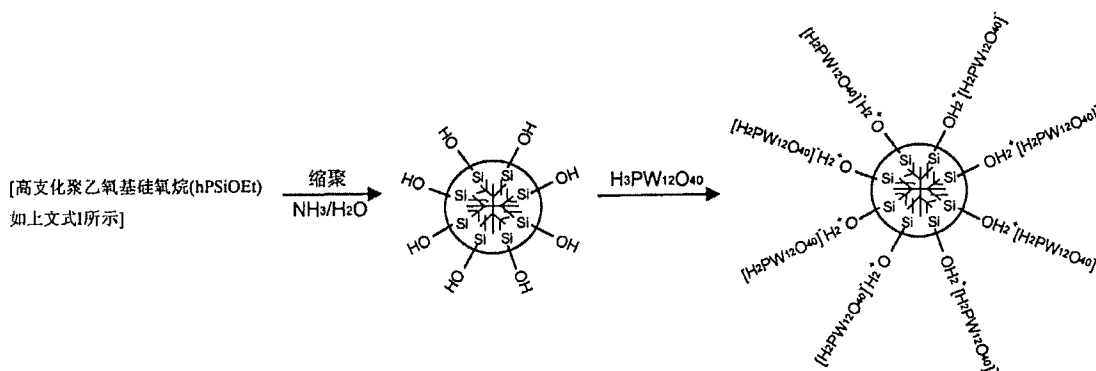
由于所选用的功能化聚合物(A)的官能团与无机高分子材料表面的羟基相互作用, 使得无机材料形成的颗粒能很好地在有机聚合物中分散, 相区界面结合牢固, 大大地提高了无机材料和有机材料的相容性。其中无机纳米颗粒起着物理交联点的作用。因而膜的机械性能, 即膜的坚固性和柔韧性得以极大提高。与通过 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}_2-$ 交联而提高机械性能的膜相比, 本发明的复合膜显示了优异的化学稳定性。此外, 由于无机纳米颗粒和有机聚合物都是导电性材料, 它们的相互结合构成了特殊的离子传输通道(如图 1 所示), 使得膜的导电性能得以极大地提高。

本发明优选的第一类含无机纳米材料的有机复合材料是含磺化硝基聚醚醚酮(SNPEEK)和高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt)的离子导电材料及离子导电膜, 其中 hPSiOEt 的含量为 0.1-70 wt.%. 优选的第一类复合材料还有含磺化聚醚醚酮(SPEEK)和用磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)改性的 hPSiOEt 的离子导电复合膜。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

在 hPSiOEt 中的含量为 0.1-90 wt.%, 经 $H_3PW_{12}O_{40}$ 改性的 hPSiOEt 在复合材料中及复合膜中的含量为 0.1-70 wt.%, 以聚合物(A)和无机高分子材料(B)的总重量为基准计。

本发明的第二类含无机纳米材料的有机复合材料是将无机高分子材料填充到多孔网状的有机聚合物材料中, 使无机高分子围绕着多孔网状的有机聚合物纤维丝进行交联, 形成无机高分子的疏松网状结构, 该疏松网状结构与多孔网状有机聚合物材料互相缠结, 得到含有开放性微孔的复合材料。该复合材料含有均匀分布的开放性微孔, 通过对这些微孔的表面壁进行进一步的功能化, 可以有目的地改善膜的导电性能。这些内容将在实施例中结合附图进一步描述。

在本发明第二类含无机纳米材料的有机复合材料中, 优选的多孔网状聚合物材料(C)为聚乙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚醚醚酮膜、聚醚醚砜膜等各方面性能都优异的聚合物材料。例如, 如图 2 所示的聚乙烯膜, 其孔隙率约为 85%。所用的无机高分子材料(B)如对第一类含无机纳米材料的有机复合材料的描述中所述的材料, 优选的是高支化聚烷氧基硅氧烷, 特别好的是高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt)。在制膜过程中, 其反应机理如下:



[式 II]

由此制备的复合膜所含的无机高分子可达 85 wt.%. 交联的无机高分子在聚合物多孔网中形成纳米粒子, 粒子之间相互交叠, 结构疏松, 含有开放性微孔, 使得膜具有良好的柔韧性。微孔的内表面含有酸性基团。在这类复合膜中, 无机高分子网络起着结合剂的作用。交联后缠结在有机聚合物纤维丝上的无机高分子提高了膜的坚固性, 由此制得的复合膜具有良好的机械性能、化学稳定性和离子导电性。并且, 复合膜的热稳定性也得以提高, 从而使用温度提高。由于无机高分子在复合膜中的含量比例很高, 膜在水溶液中几乎不发生形变, 从而确保了膜在使用环境下保持长期稳定性。

本发明优选的第二类含无机纳米材料的有机复合材料是含 hPSiOEt 的聚乙烯

复合膜，其中无机高分子材料的含量可高达 90 wt.%。优选的复合材料还有含 hPSiOEt 和杂金属钛聚合物的聚乙烯复合膜，杂金属钛与 hPSiOEt 的含量可高达 90 wt.%。优选的复合材料还有含有经磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$)改性的 hPSiOEt 的聚乙烯复合膜，其中经磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$)改性的 hPSiOEt 的含量可高达 90wt.%，上述含

5 量均以无机高分子材料(B)和多孔网状聚合物材料(C)的总重量为基准计。

实施例

下面将通过实施例进一步阐明本发明，但这些实施例只用于说明，而非用来限定本发明的技术方案和应用范围。

10 实施例中膜的表征方法如下：

- 结构表征：扫描电子显微镜(SEM)、电子透射电镜(TEM)
- 元素鉴定：电子衍射分析法(EDX)，测量参数为 20 KV
- 热稳定性检测：热失重法(TGA)，测量参数为 10 K/min, 2 K/min, O_2/N_2
- 导电性检测：阻抗波谱仪，测量参数为 100 mHz-500 KHz, 25℃，测试前

15 膜要预先在水中进行处理。

· 膜处理的工艺条件：在 0.2N 硫酸中，在不同温度下浸泡 24 小时，然后在水中漂洗。

· 膜孔隙率及孔径分布：用 BET 方法计算特征比表面积，用 B.J.H 方法计算孔径分布。

20 · 溶胀度测量：用称量法确定膜在溶胀前和溶胀后的重量，然后计算溶胀度

$$\frac{\text{湿膜重量} - \text{干膜重量}}{\text{干膜重量}} \times 100\%$$

实施例 1

实施例制备本发明第一类的含无机纳米材料的有机复合材料，所用的有机聚合物(A)和无机高分子材料(B)及其用量如表 1 所示。

25 含无机纳米材料的有机复合材料的制造方法如下：将无机高分子材料(B)溶解在表 1 所示的有机溶剂中，向其中加入聚合物(A)在相同有机溶剂中的溶液，搅拌均匀使无机高分子材料(B)缩聚，于 120℃干燥使溶剂蒸发，由此形成纳米级的微相区。无机纳米颗粒表面所包含的羟基和聚合物(A)所含的官能团(如磺酸基或硝基)产生相互作用，确保了无机相和有机连续相之间的良好相容性。在表 1 中无机

30 高分子材料(B)用量是以聚合物(A)和无机高分子材料(B)的总重量为基准的重量百分比给出的。

表 1

膜样品 编号	聚合物(A)	无机高分子材料(B)	无机高分子材料(B) 用量 wt%	有机溶剂
1a	SNPEEK	hPSiOEt	24.3	NMP
1b	SPEEK	hPSiOEt	3.2	NMP
1c	SPEEK	hPSiOEt	10.0	NMP
1d	SPEEK	hPSiOEt	30.5	NMP
1e	SPEK	PTiO	8.3	DMAC
1f	SAPEEK	PTiO	15.1	DMSO
1g	SPES	PSiO	10.2	DMAC
1h	SPPES	PSiO	15.2	DMAC
1i	SPPO	PTiSiO	18.8	DMSO
1j	SPSU	hPSiOEt	25.9	DMAC
1k	PBI	PSiO	8.3	DMAC
1l	PSU-H ₂ PO ₄	PSnO	5.3	DMAC
1m	PSU-COOH	PTiSiO	4.2	DMSO
1n	Nafion	hPSiOEt	39.6	NMP
1o	Nafion	hPSiOEt	72.3	NMP

注：SNPEEK 表示磺化硝基聚醚醚酮，SPEEK 为磺化聚醚醚酮，SPEK 表示磺化聚醚酮，SAPEEK 表示磺化氨基聚醚醚酮，SPES 表示磺化聚醚醚砜，SPPES 表示磺化聚联苯聚醚砜，SPPO 表示磺化聚苯醚，SPSU 表示磺化聚醚砜，PBI 表示聚苯并咪唑，PSU-H₂PO₄ 表示含-H₂PO₄ 基团的聚醚砜，PSU-COOH 表示含-COOH 基团的聚醚砜，Nafion 表示全氟磺化聚合物；

hPSiOEt 表示高支化聚乙氧基硅氧烷，PTiO 表示杂金属钛聚合物(即 M 为 Ti 的杂金属聚合物(B1))，PSiO 表示杂金属硅聚合物(即 M 为 Si 的杂金属聚合物(B1))，PSnO 表示杂金属锡聚合物(即 M 为 Sn 的杂金属聚合物(B1))，PTiSiO 表示嵌段共聚杂金属钛硅聚合物，(即 M₁ 和 M₂ 分别为 Ti 和 Si 的嵌段共聚杂金属聚合物)；NMP 为 N-甲基吡咯烷酮，DMAC 表示 N,N'-二甲基乙酰胺；DMSO 表示二甲基亚砜。

实施例 2

按实施例 1 所给出的制备方法可制得含高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt) 的磺化硝基聚醚醚酮(SNPEEK)复合膜，其中所用材料的混合比如表 2 所示。

表 2

膜样品 编号	聚合物(A)	无机高分子材料(B)	无机高分子材料(B) 用量 wt%	有机溶剂
2a	SNPEEK	hPSiOEt	0.5	NMP
2b	SNPEEK	hPSiOEt	11.2	NMP
2c	SNPEEK	hPSiOEt	20.5	NMP
2d	SNPEEK	hPSiOEt	24.3	NMP
2e	SNPEEK	hPSiOEt	39.2	NMP
2f	SNPEEK	hPSiOEt	56.8	NMP
2g	SNPEEK	hPSiOEt	68.4	NMP

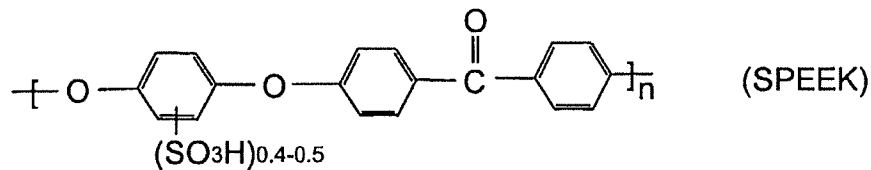
对如上得到的复合膜进行表征,发现无机高分子材料(hPSiOEt)以纳米颗粒形式分散在聚合物(SNPEEK)中。例如,图3示出了含11.2 wt.%高支化聚乙氧基硅氧烷的磺化硝基聚醚醚酮复合膜的扫描电子显微镜照片。由图可见,在由hPSiOEt加水缩聚后形成的无机相中,纳米粒子均匀分布在磺化硝基聚醚醚酮中。

将上述复合膜浸泡在水中,然后在25℃的测试温度下测得的导电率范围为 1.5×10^{-4} 到 1.0×10^{-2} S/cm。膜的溶胀度小于40%。

实施例3

利用磺化聚醚醚酮(SPEEK)和通过杂多酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt)来制备含无机纳米材料的有机复合膜。

其中所用的磺化聚醚醚酮的结构式如下:



磺化度为40-50%。

高支化聚乙氧基硅氧烷的结构如上文式[I]所示。该高支化无机聚合物的端基-OEt可水解成-OH, -OH基团可进一步用杂多酸(如磷钨酸)功能化,其反应方程式如上文式[II]所示。

膜的制备方法如下:将高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt)溶解在乙醇中,然后加入如表3所示种类和用量的杂多酸(HPWA:磷钨酸,或HSiWA:硅钨酸),在室温下搅拌。以表3中的3d为例,加入31.3 wt.%磷钨酸(此值以磷钨酸和高支化聚乙氧基硅氧烷的总量为基准得出)。另外,将SPEEK溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,制得SPEEK-NMP溶液。然后,在搅拌下将上述制得的HPWA/hPSiOEt

乙醇溶液加入到 SPEEK-NMP 溶液中。除去溶剂乙醇和 NMP，于 120℃ 在真空条件下干燥，制得复合膜。

表 3 用杂多酸改性 hPSiOEt 的配方

编号	杂多酸	杂多酸用量 wt%
3a	HPWA	5.0
3b	HPWA	14.7
3c	HPWA	26.7
3d	HPWA	31.3
3e	HPWA	47.6
3f	HPWA	64.5
3g	HPWA	84.5
3h	HSiWA	0.5
3i	HSiWA	5.9
3j	HSiWA	20.2
3k	HSiWA	40.4
3l	HSiWA	70.5
3m	HSiWA	85.2

- 5 制得的复合膜如表 4 所示。其中杂多酸(HPWA 与 HSiWA)的含量为其在无机高分子材料(B)中的重量百分比，而无机高分子材料(B)用量的重量百分比则是以无机高分子材料(B)和聚合物(A)的总重量为基准的。

表 4

膜样品 编号	聚合物(A)	无机高分子材料(B)	无机高分子材料(B) 用量 wt%	有机溶剂
4a	SPEEK	HPWA/hPSiOEt (31.3 wt.%HPWA)	10.0	乙醇/NMP
4b	SPEEK	HPWA/hPSiOEt (31.3 wt.%HPWA)	31.3	乙醇/NMP
4c	SPEEK	HPWA/hPSiOEt (31.3 wt.%HPWA)	40.0	乙醇/NMP
4d	SPEEK	HPWA/hPSiOEt (31.3 wt.%HPWA)	64.5	乙醇/NMP
4e	SPEEK	HSiWA/hPSiOEt (40.4 wt.%HSiWA)	5.0	乙醇/NMP
4f	SPEEK	HSiWA/hPSiOEt (40.4 wt.%HSiWA)	24.5	乙醇/NMP

图 4 是用磷钨酸改性的 hPSiOEt 的 X 射线衍射图。在固体状态下磷钨酸是结晶体，与 hPSiOEt 反应后其结构变为非晶体，即无定形状态。然而由图可见，随着磷钨酸含量的增加，样品由非晶性逐渐过渡到结晶性，这表明部分磷钨酸未与 hPSiOEt 反应。

5 本实施例中制得的复合膜的结构和质子在膜中的传递机理如图 1 所示。

如上制得的膜中，经杂多酸改性的 hPSiOEt 纳米粒子均匀分布在磺化聚醚醚酮基体中，例如图 5 示出了表 4 中 4c 膜的扫描电子显微镜照片。

10 用热失重分析法(2 K/min, O₂、TGA)进行测量：在 0℃-300℃的温度范围内所得膜中的物理吸附水被挥发。自 350℃起，磺酸基团从高分子链上裂解。当温度高于 450℃时，HPWA 或 HSiWA 开始分解，到 745℃时所保留的残余物则是无机高分子，以及 HPWA 的残余物 P₂O₅ 或 HSiWA 的残余物 SiO₂。这表明，该复合膜在 0-350℃的温度范围内在氧气气氛中是稳定的。

15 将由磷钨酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷制得的复合膜在 0.2N 的硫酸溶液中于 80℃处理 1 小时。然后，用清水漂洗，用 EDX 进行检测。如图 6 所示，膜中含有 W、S、P、Si、O 等元素，由此可见在酸性溶液中该复合膜是非常稳定的。同样，由硅钨酸改性的高支化聚乙氧基硅氧烷制得的复合膜也具有类似性质。

该复合膜的导电率随有机材料和无机材料在复合膜中的比例变化而变化。当膜中含 10-60 wt.%杂多酸时，其相应的于 25℃的导电率在 2.6×10^{-3} 至 1.4×10^{-2} S/cm 的范围内。

20

实施例 4

本实施例制备本发明第二类含无机纳米材料的有机复合膜，所用无机高分子材料(B)和多孔网状聚合物材料(C)如表 5 所示。通过将无机高分子材料填充到多孔网状聚合物膜中来制备复合膜。

25 首先将无机高分子材料溶解在表 5 所示的有机溶剂中，把所得溶液灌入多孔聚合物膜中，待溶剂挥发后对无机高分子材料进行水解缩合，使其围绕聚乙烯纤维丝交联并附着于其上，形成互相缠结的网络。根据无机高分子材料在溶液中的不同浓度可制得含不同重量百分比的复合膜。无机高分子材料在复合膜中所占重量百分数可高达 85 wt.%，以无机高分子材料(B)和多孔网状聚合物材料(C)的总重量计。

30

表 5

膜样品 编号	多孔网状 聚合物材料(C)	无机高分子材 料(B)	无机高分子材料 (B)的用量 wt%	有机溶剂
5a	PE 膜	hPSiOEt	69.8	二甲苯
5b	PTFE 膜	hPSiOEt	25.5	二甲苯
5c	PTFE 膜	hPSiOEt	65.6	二甲苯
5d	PTFE 膜	hPSiOEt	76.5	二甲苯
5e	PEEK 膜	PTiO	35.3	NMP
5f	SPEEK 膜	PSiO	70.6	THF
5g	SNPEEK 膜	PSnO	60.1	THF
5h	PES 膜	PSiO	45.8	THF
5i	PP 膜	PTiSiO	75.2	NMP

注：PE 为聚乙烯，PTFE 为聚四氟乙烯，PEEK 为聚醚醚酮，SPEEK 为磺化聚醚醚酮，SNPEEK 为磺化硝基聚醚醚酮，PES 为聚醚醚砜，PP 为聚丙烯；THF 为四氢呋喃。其它缩写的含义见表 1 后的注解。

5

实施例 5

如实施例 4 所示，首先将高支化聚乙氧基硅氧烷(hPSiOEt)溶解在二甲苯中，把所得溶液灌入多孔 PE 膜中，待溶剂挥发后对无机高分子材料进行水解缩合，使其围绕聚乙烯纤维丝交联并附着于其上，形成互相缠结的网络。根据 hPSiOEt 在溶液中的不同浓度可制得含不同重量百分比的复合膜(表 6)。无机高分子材料在复合膜中所占重量百分数可达 90 wt.%，以无机高分子材料(B)和多孔网状聚合物材料(C)的总重量计。

10

表 6

膜样品 编号	多孔网状 聚合物材料(C)	无机高分子材料(B)	无机高分子材料(B) 用量 wt%
6a	PE 膜	hPSiOEt	5.2
6b	PE 膜	hPSiOEt	20.1
6c	PE 膜	hPSiOEt	48.5
6d	PE 膜	hPSiOEt	69.8
6e	PE 膜	hPSiOEt	80.0
6f	PE 膜	hPSiOEt	86.5

15

用扫描电子显微镜和透射电镜对如上得到的复合膜进行表征，发现复合膜具有层状结构，在层中含有直径大约为 50 纳米的无机高分子颗粒。颗粒间呈松散而

又互相重叠的结构(参见图 7)。

用 BET 方法制得的含 80 wt.% hPSiOEt 的 PE 复合膜的孔隙率约为 55%，孔径分布在 1.5-10 纳米范围内，其中大部分在 1.5-3 纳米范围内。比表面积为 582 米²/克，密度为 2.6 克/厘米³。

5

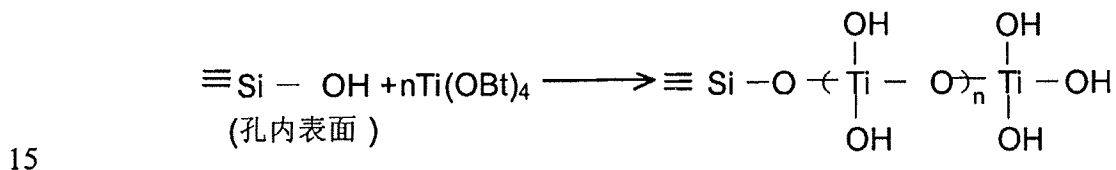
实施例 6

实施例 5 中制备的复合膜的孔壁含有羟基基团，由此可对其进一步进行表面改性。例如，通过引入酸性基团可提高多孔复合膜的导电性及降低孔隙率。

实施例 6a 制备含杂金属聚合物 PTiO 的复合膜。

- 10 将实施例 5 中制得的 hPSiOEt-PE 复合膜在含四丁基醇钛(Ti(OBt)₄)的二甲苯溶液中浸渍 2 小时。将复合膜从溶液中取出，即得由吸附在膜内的 Ti(OBt)₄ 聚合而成的杂金属钛聚合物。然后除去溶剂，将复合膜在 1N 硫酸溶液中进行后处理。对如此制得的复合膜进行表征。

上述过程中发生的反应方程式为：



根据 Ti(OBt)₄ 在溶液中的浓度及复合膜的孔径大小可制得含不同浓度的杂金属钛聚合物的复合膜。该膜在氧气气氛中的分解温度在 270℃ 以上(TGA, 10K/min, O₂)。膜中杂金属钛聚合物的含量在 10-35 wt.% 的范围内，其相应的导电率在 7.8 × 10⁻⁴ S/cm 至 1.74 × 10⁻³ S/cm 的范围内。

- 20 在实施例 6b 和实施例 6c 中，分别用 Sn(OBt)₄ 和 Zr(OBt)₄ 代替实施例 6a 中的 Ti(OBt)₄，其它按实施例 6a 所述进行，得到与实施例 6a 相同的结果。

实施例 7

本实施例制备含杂多酸的复合膜。

- 25 在实施例 7a 中，将实施例 5 中制得的 hPSiOEt-PE 复合膜在磷钨酸的乙醇溶液中浸泡 3 小时，然后在 25℃ 下将乙醇溶剂除去，再升温至 50℃，在 25 毫巴的真空中干燥 5 小时。然后，对制得的复合膜进行表征。

- 30 磷钨酸的浓度可根据制备工艺中所用磷钨酸的乙醇溶液和复合膜的孔径大小来确定。可用称重法(即测量复合膜在与磷钨酸反应前后的重量差)来测定。在本例中制得的含磷钨酸的复合膜中，磷钨酸的含量在 5-25 wt.% 的范围内，这些复合膜在氧气气氛中的分解温度在 300℃ 以上(TGA、2 K/min, O₂)。于 25℃ 的导电

率(含 10% H_2O)在 2.0×10^{-3} 至 9.6×10^{-3} S/cm 的范围内。在 95°C 时膜的导电率在 1.28×10^{-2} 至 2.54×10^{-2} S/cm 的范围内。

在实施例 7b、7c 和 7d 中, 分别用硅钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸代替磷钨酸进行试验, 对所得复合膜进行实施例 7a 相同的试验, 得到类似结果。

5

实施例 8

本实施例是将在实施例 3 中制备的复合膜 4b (如表 4 所示)用于直接甲醇燃料电池中的实验结果。作为对比, 在同样的实验装置中氟膜 (Nafion) 也在类似的条件下被检测。表 7 给出了在测试中电池电压随电流密度的变化结果。

10

实验条件:

样品面积: 25 cm^2 甲醇浓度: 1.0 mol/l 空气压力: 1.5 bar

液体流量: 4.0 ml/min 实验温度: 70°C

阳极: PtRu: 5.2 mg/cm^2 阴极: 铂黑 (Pt-Black): 6.8 mg/cm^2

15

复合膜: 面电阻: $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 厚度: $30 \mu\text{m}$; 无阴极湿润。

氟膜 (Nafion): 面电阻: $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 厚度: $110 \mu\text{m}$; 阴极湿润温度: 40°C

表 7

电流密度 $i (\text{mA/cm}^2)$	电压 (复合膜) $U (\text{mV})$	电压 (氟膜 Nafion) $U (\text{mV})$
0	795	771
20	615	639
40	585	616
60	564	602
80	553	587
100	535	571
120	519	552
140	501	531
160	483	509
180	466	484
200	448	459
220	428	435
240	403	411
260	374	312
280	367	366

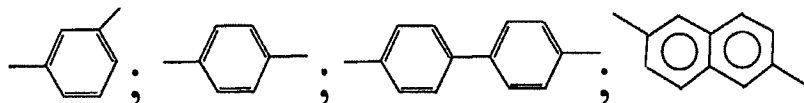
权 利 要 求 书

1. 含无机纳米材料的有机复合材料，该复合材料包含以下两种物质：

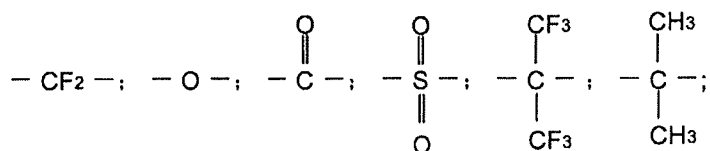
(1) 有机聚合物(A)，选自：

5 (A1) 含有一个或多个酸性或碱性官能团的聚合物，所述酸性或碱性官能团选自磺酸基团、硝基、氨基、吡啶基、 $-H_2PO_4$ 、 $-COOH$ 和二烷基氨基，聚合物基体选自由结构单元(i)和结构单元(ii)组成的芳香基聚合物：

(i)选自以下芳香基：



10 (ii)选自以下连接基团：

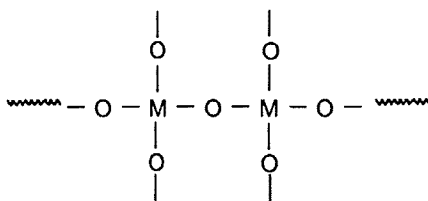


(A2) 聚苯并咪唑(PBI)和聚酰亚胺；

(A3) 全氟或含氟磺化聚合物；

(2) 无机高分子材料(B)，选自：

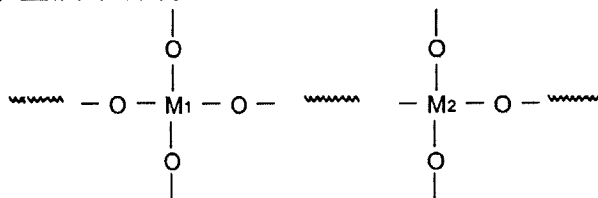
15 (B1) 杂金属聚合物，



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P；

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物



20

M_1 、 M_2 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P；

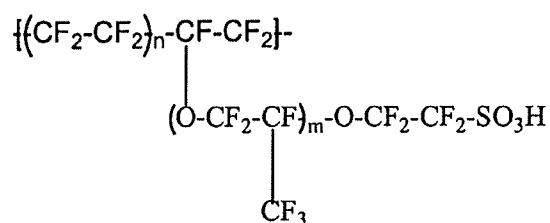
(B4) 用杂多酸对(B1)、(B2)、(B3)中所述物质进行端基改性得到的无机高

分子材料；

所述无机高分子材料(B)以纳米颗粒形式分散在所述有机聚合物(A)中。

2. 如权利要求 1 所述的含无机纳米材料的有机复合材料，其特征在于：

所述有机聚合物(A)选自磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚醚酮(SPEK)、磺化聚醚醚酮酮(SPEEKK)、磺化聚醚醚砜 (SPES)、磺化聚苯醚(SPPO)、磺化聚醚砜(SPSU)、磺化硝化聚醚醚酮、磺化胺化聚醚醚酮、聚苯并咪唑(PBI)、全氟或含氟磺化聚合物，例如全氟磺化聚合物 Nafion 的结构式如下：



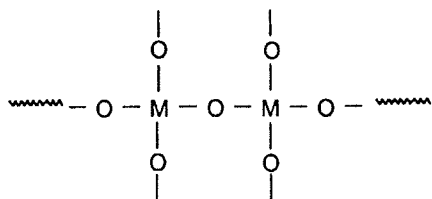
10 所述无机高分子材料(B)选自其中 M 为 Ti 或 Si 的杂金属聚合物(B1)、高支化聚乙氧基硅氧烷(B2)、以及 M_1 和 M_2 分别为 Ti 和 Si 的嵌段共聚杂金属聚合物(B3)，所述(B4)中的杂多酸是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸，优选的是硅钨酸和磷钨酸。

3. 含无机纳米材料的有机复合材料，该复合材料包含以下两种物质：

15 (1) 多孔网状聚合物材料(C)，所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醚砜 (PES)、聚酰胺、聚酰亚胺，以及含有一个或多个酸性或碱性官能团的这些聚合物，所述官能团选自 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{H}_2\text{PO}_4$ ；

(2) 无机高分子材料(B)，选自：

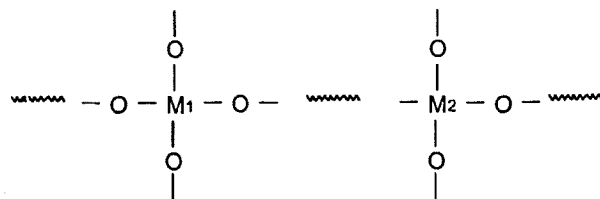
20 (B1) 杂金属聚合物，



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P；

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物



M_1 、 M_2 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

所述无机高分子材料(B)填充在所述多孔网状聚合物材料(C)中, 通过无机高分子材料(B)的相互交联和无机高分子材料(B)与多孔网状聚合物材料(C)相互缠
5 结, 形成含有开放性微孔的缠结式网络结构材料。

4. 如权利要求 3 所述的含无机纳米材料的有机复合材料, 其中所述无机高分子材料和多孔网状聚合物材料的缠结式网络结构中的开放性微孔进一步被功能化, 优选的是用杂多酸、金属醇盐或磷酸来进行该功能化, 所述杂多酸较好的是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸, 更好的是硅钨酸和磷钨酸, 所述金属醇盐
10 优选的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锡($\text{Sn}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锆($\text{Zr}(\text{OBt})_4$)、最好的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的含无机纳米材料的有机复合材料, 所述多孔网状聚合物材料(C)的形式是薄膜、泡沫材料、多孔颗粒状材料, 优选的是薄膜。

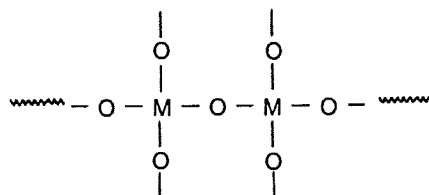
6. 如权利要求 3 或 4 所述的含无机纳米材料的有机复合材料, 所述聚合物是
15 聚乙烯、聚四氟乙烯、聚醚醚酮和聚醚醚砜, 以及含有磺酸基、硝基或氨基的这些聚合物, 所述无机高分子材料(B)选自其中 M 为 Ti 或 Si 的杂金属聚合物(B1)、高支化聚乙氧基硅氧烷(B2)以及 M_1 和 M_2 分别为 Ti 和 Si 的嵌段共聚杂金属聚合物(B3)。

7. 如权利要求 1 或权利要求 3 所述的含无机纳米材料的有机复合材料, 其物
20 理形式为膜状、板状、块状、条状、粉末状, 优选的是复合膜。

8. 含无机纳米材料的有机复合材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

制备含无机高分子材料(B)的溶液(I), 所述无机高分子材料(B)选自:

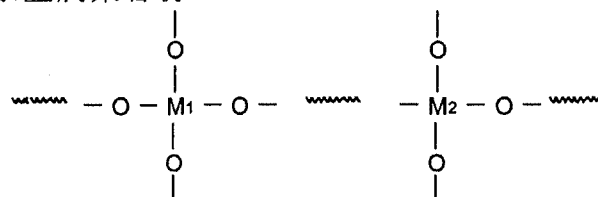
(B1) 杂金属聚合物,



M 选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

(B2) 高支化聚烷氧基硅氧烷

(B3) 嵌段共聚杂金属聚合物



M_1 、 M_2 分别选自 Si、Ti、Sn、W 和 P;

- 5 将溶液(I)填充到多孔网状聚合物材料(C)的孔隙中, 所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醚砜(PES)、聚酰胺、聚酰亚胺, 以及含有一个或多个酸性或碱性官能团的这些聚合物, 所述官能团选自 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{H}_2\text{PO}_4$;

- 10 交联溶液(I)中的无机高分子材料(B), 使其形成疏松的网状结构, 与多孔网状聚合物材料互相缠结, 得到含有开放性微孔的复合材料;

可任选地, 进一步对所得复合材料的开放性微孔进行功能化。

9. 如权利要求 8 中所述的制备方法, 所述功能化用杂多酸、金属醇盐或磷酸来进行, 所述杂多酸优选的是硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸和钼磷钨酸, 更好的是硅钨酸和磷钨酸, 所述金属醇盐优选的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锡($\text{Sn}(\text{OBt})_4$)、四丁基醇锆($\text{Zr}(\text{OBt})_4$)、最好的是四丁基醇钛($\text{Ti}(\text{OBt})_4$)。

10. 权利要求 1-7 所述含无机纳米材料的有机复合材料的应用, 所述复合材料作为离子导电膜, 用来制作膜电极单元用于低温燃料电池, 用于二次电池、锂电池, 用于过滤、气体分离、电渗析、反渗透这些膜分离工程中。

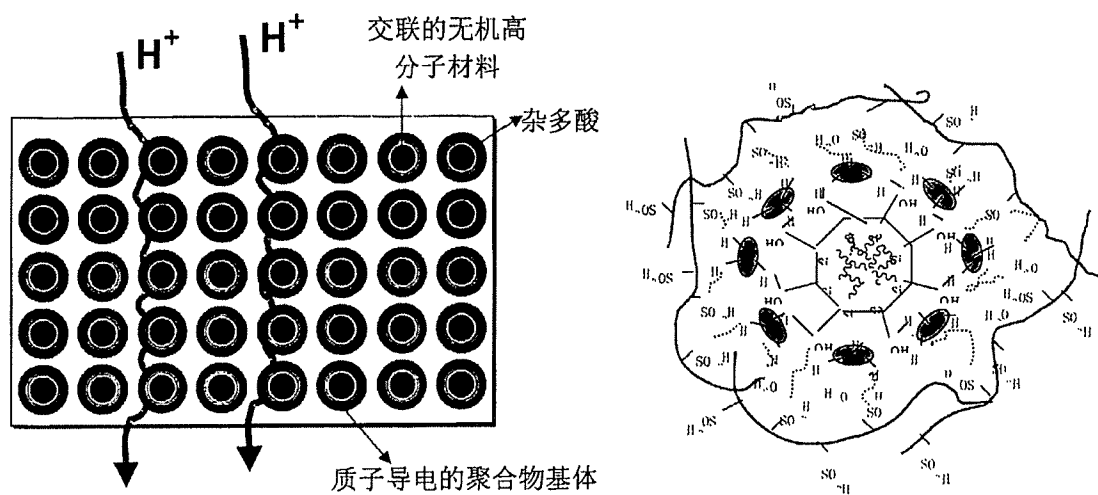


图 1

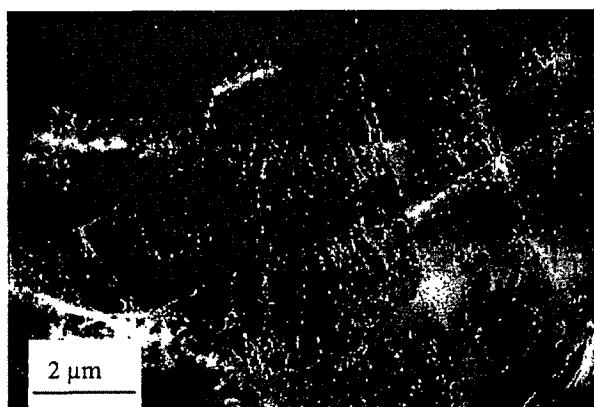


图 2

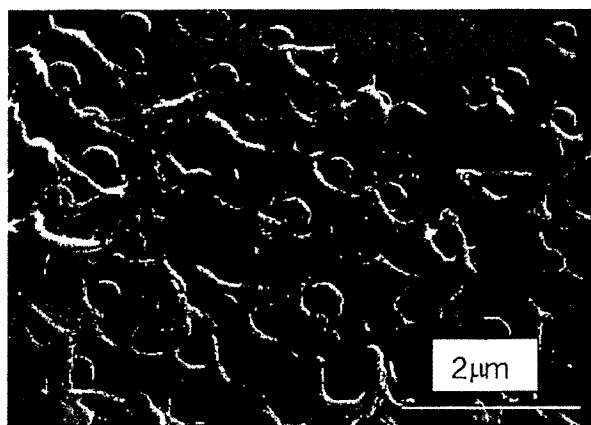


图 3

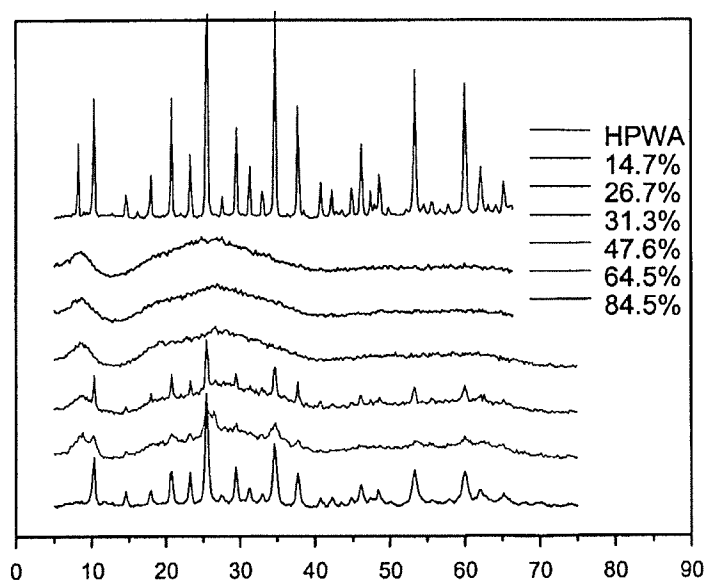


图 4

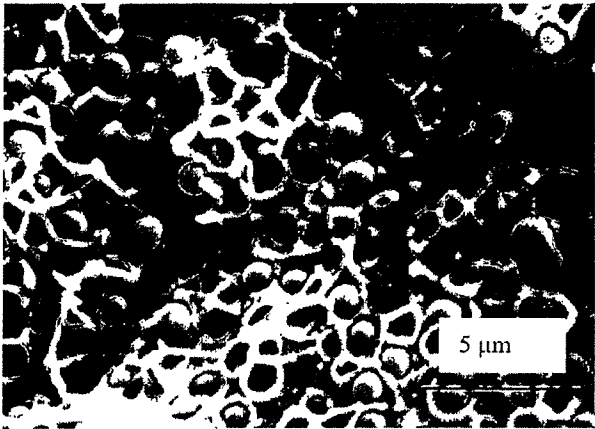


图 5

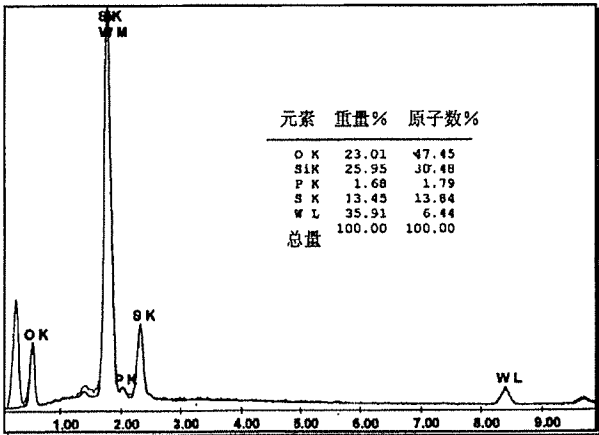


图 6

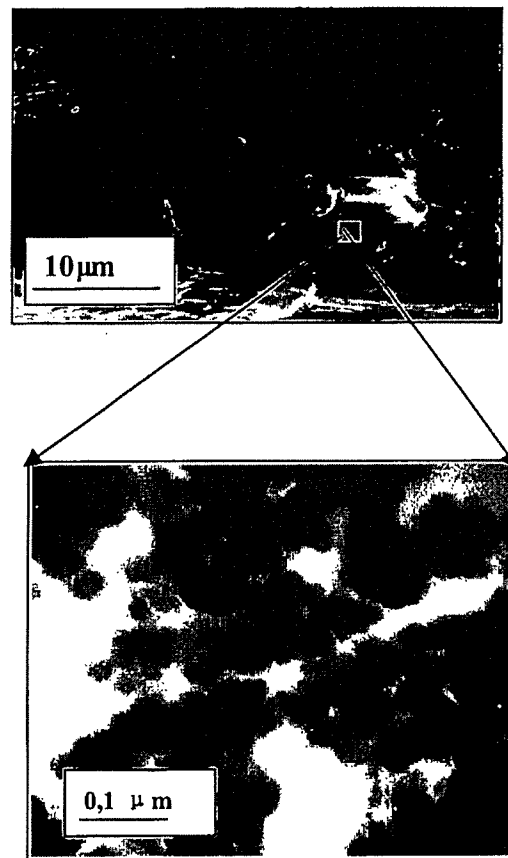


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08F2/44,C08K5/56,H01M8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C08F,C08K,H01M,C07F,,C07C,C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP6251782A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 09.Sept.1994(09.09.1994), column 2 line 20—column 6 line 40	1-3
A	WO9924497A1 (BALLARD POWER SYSTEMS INC) 20.May1999(20.05.1999), Page4—11	1-2
A	WO0158576A (BALLARD POWER SYSTEMS INC) 16.Aug.2001(16.08.2001), Page4—12	1-3
A	US5654109A (DOW CHEMICAL CO) 05.Aug1997(05.08.1997), column 3 line 33—column 6 line 39	1-3
A	EP0498076A(DOW CHEMICAL CO), 12.Aug1992(12.08.1992) column 5 line 50— —column 7 line 40	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11.July,2002

Date of mailing of the international search report
25 JUL 2002

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Lin Lin

Telephone No. 86-10-62093873



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00314

Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP6251782A	09.09.1994	CA2124839AC	27.08.1994
		WO9419839A	01.09.1994
		US5449697A	12.09.1995
WO9924497A	20.05.1999	AU1017699A	31.05.1999
		EP1034212A	13.09.2000
		AU733804B	24.05.2001
		JP2001522914T	20.11.2001
WO0158576A	16.08.2001	AU3413400	20.08.2001
US5654109A	05.08.1997	none	
EP0498076A	12.08.1992	CA2058172A	22.06.1992
		AU8991691A	25.06.1992
		BR9105684A	18.12.1992

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00314

A. 主题的分类

IPC7 C08F2/44,C08K5/56,H01M8/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域 IPC C08F,C08K,H01M,C07F,,C07C,C08G

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	JP6251782A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 09.9 月 1994(09.09.1994), 说明书第 2 栏 20 行——第 6 栏 40 行	1-3
A	WO9924497A1 (BALLARD POWER SYSTEMS INC) 20.5 月 1999(20.05.1999), 说明书 4—11 页	1-2
A	WO0158576A (BALLARD POWER SYSTEMS INC) 16.8 月 2001(16.08.2001), 说明书第 4—12 页	1-3
A	US5654109A (DOW CHEMICAL CO) 05.8 月 1997(05.08.1997), 说明书第 3 栏 33 行—第 6 栏 39 行	1-3
A	EP0498076A(DOW CHEMICAL CO), 12.8 月 1992(12.08.1992)说明书第 5 栏 50—第 7 栏 40 行	1-3

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

11.7 月 2002(11.7.2002)

国际检索报告邮寄日期

25. 7月 2002 (25. 07. 02)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员



电话号码: 86-10-62093873

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN02/00314

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
JP6251782A	09.09.1994	CA2124839AC	27.08.1994
		WO9419839A	01.09.1994
		US5449697A	12.09.1995
WO9924497A	20.05.1999	AU1017699A	31.05.1999
		EP1034212A	13.09.2000
		AU733804B	24.05.2001
		JP2001522914T	20.11.2001
WO0158576A	16.08.2001	AU3413400	20.08.2001
US5654109A	05.08.1997	无	
EP0498076A	12.08.1992	CA2058172A	22.06.1992
		AU8991691A	25.06.1992
		BR9105684A	18.12.1992